


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 21/00, 29/04, 37/00, C07D 301/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/52626 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Oktober 1999 (21.10.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 45%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02355 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1999 (07.04.99) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>198 15 879.3</div> <div>8. April 1998 (08.04.98)</div> <div>DE</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>198 59 561.1</div> <div>22. Dezember 1998 (22.12.98)</div> <div>DE</div> </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, D-67549 Worms (DE). LOCKEMANN, Christian [DE/DE]; Collinistrasse 5, D-68161 Mannheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE). </td> <td style="width: 55%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02355 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1999 (07.04.99) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>198 15 879.3</div> <div>8. April 1998 (08.04.98)</div> <div>DE</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>198 59 561.1</div> <div>22. Dezember 1998 (22.12.98)</div> <div>DE</div> </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, D-67549 Worms (DE). LOCKEMANN, Christian [DE/DE]; Collinistrasse 5, D-68161 Mannheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02355 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1999 (07.04.99) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>198 15 879.3</div> <div>8. April 1998 (08.04.98)</div> <div>DE</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>198 59 561.1</div> <div>22. Dezember 1998 (22.12.98)</div> <div>DE</div> </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, D-67549 Worms (DE). LOCKEMANN, Christian [DE/DE]; Collinistrasse 5, D-68161 Mannheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SHAPED BODY USING A METAL OXIDE SOL, SHAPED BODY, THE USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF AN ALKENE OXIDE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FORMKÖRPERS UNTER VERWENDUNG EINES METALLOXID-SOLS, FORMKÖRPER, SEINE VERWENDUNG BEI DER HERSTELLUNG EINES ALKENOXIDS (57) Abstract <p>A method for producing a shaped body, consisting of at least one porous oxide material, preferably a titanium silicate, and at least one metal oxide, comprising the following step (i): (i) the porous oxide material is mixed with at least one metal oxide sol, preferably a silica sol, that has a low alkaline and alkaline-earth metal ion content and/or with at least one metal oxide that has a low alkaline and alkaline-earth metal ion content. The invention also relates to the use of said shaped body in the production of an alkene oxide.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend mindestens ein poröses oxidisches Material, bevorzugt ein Titansilikat, und mindestens ein Metalloxid, das die folgende Stufe (i) umfaßt: (i) Vermischen des mindestens einen porösen oxidischen Materials mit mindestens einem Metalloxidsol, bevorzugt ein Kieselol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, und/oder mindestens einem Metalloxid, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist. Verwendung des Formkörpers bei der Herstellung eines Alkenoxids.</p>				

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FORMKÖRPERS UNTER VERWENDUNG EINES METALLOXID-
SOLS, FORMKÖRPER, SEINE VERWENDUNG BEI DER HERSTELLUNG EINES ALKENOXIDS

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, der mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens ein Metalloxid enthält, den Formkörper an sich sowie dessen Verwendung als Katalysator bei der
10 Umsetzung von organischen Verbindungen, insbesondere zur Epoxidation von organischen Verbindungen, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen.

Formkörper, die poröse oxidische Materialien enthalten, werden in zahlreichen chemischen Verfahren eingesetzt. Notwendig dazu ist ein Herstellungsverfahren, das es
15 erlaubt, kostengünstig großtechnisch relevante Mengen an Formkörpern herzustellen.

In der Regel wird zur Herstellung von Formkörpern das poröse oxidische Material mit einem Binder, einer organischen viskositätssteigernden Substanz und einer Flüssigkeit zum Anteigen der Masse versetzt und in einem Knetter oder Koller
20 verdichtet. Anschließend wird die erhaltene Masse mittels Strangpresse oder Extruder verformt, und die erhaltenen Formkörper werden getrocknet und calciniert.

Um Formkörper herzustellen, die auch zur Herstellung sehr reaktiver Produkte geeignet sind, ist es notwendig, chemisch inerte Binder zu verwenden, die eine Weiterreaktion dieser Produkte verhindern.
25

Geeignete Binder stellen eine Reihe von Metalloxiden dar. Beispielsweise seien Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder des Zirkons genannt.

Siliciumdioxid als Binder ist beispielsweise in den Druckschriften US 5,500,199 und
30 US 4,859,785 offenbart.

Bei derartigen Bindern sollte der Gehalt an (Erd)alkalimetallionen möglichst niedrig sein, weshalb eine Verwendung von (erd)alkalimetallarmen bzw. (erd)alkalimetallfreien Binderquellen notwendig ist.

- 5 Zur Herstellung der oben genannten Metalloxid-Binder kann man als Edukte entsprechende Metalloxidsole verwenden. Bei der Herstellung von beispielsweise der erwähnten (erd)alkalimetallarmen bzw. (erd)alkalimetallfreien Siliciumdioxid-Binder dient demgemäß (erd)alkalimetallarmes bzw. (erd)alkalimetallfreies Kieselol als Binderquelle.

10

Bei der Herstellung von Kieselolen kann man von Alkalisilicaten ausgehen, was jedoch in der Regel zu unerwünscht hohen Gehalten an Alkalimetallionen im Kieselol führt. Die Herstellung solcher Kieselsole ist beispielsweise in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Band A23 (1993), S. 614-629 beschrieben.

15

Die JP-A-07 048 117 offenbart die Kieselolherstellung durch Hydrolyse von Alkoxysilanen unter Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart eines großen Überschusses von Alkohol, wobei die erhaltenen Kieselsole einen Gehalt von bis zu 10 Gew.-% an Siliciumdioxid haben.

20

Die JP-A-05 085 714 beschreibt die saure Zersetzung von Alkoxysilanen, ebenfalls in alkoholischem Medium. Dabei werden Kieselsole mit Siliciumdioxidgehalten von 1 bis 10 Gew.-% erhalten.

- Ein Nachteil der in den beiden letzten Druckschriften offenbarten Verfahren zur Kieselolherstellung ist der niedrige erreichbare Siliciumdioxidgehalt der Kieselsole, der das Verfahren unwirtschaftlich macht, da sowohl bei der Solherstellung als auch bei einer Weiterverarbeitung Anlagenkapazität durch überflüssige Wassermasse vergeudet wird.

- 30 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein großtechnisch einsetzbares Verfahren zur Herstellung von Formkörpern bereitzustellen, die einen

niedrigen Gehalt an (Erd)alkalimetallionen aufweisen und die als Katalysatoren, vorzugsweise im Festbett, verwendet werden können.

Überraschend wurde gefunden, daß solche Formkörper erhalten werden können, wenn in einer Stufe des Verfahrens poröses oxidisches Material mit Metalloxidsol und/oder Metalloxid vermischt wird, wobei das Metalloxidsol und das Metalloxid jeweils einen niedrigen Gehalt an (Erd)alkalimetallionen aufweisen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens ein Metalloxid, das die folgende Stufe (i) umfaßt:

- (i) Vermischen des mindestens einen porösen oxidischen Materials mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, und/oder mindestens einem Metalloxid, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist.

Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung einen Formkörper, herstellbar durch vorstehend beschriebenes Verfahren, wobei dieser Formkörper einen Gehalt an (Erd)alkalimetallionen von bevorzugt weniger als 700 ppm, besonders bevorzugt weniger als 600 ppm und insbesondere weniger als 500 ppm aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Metalloxidsol durch Hydrolyse mindestens eines Metallsäureesters hergestellt.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wie oben beschriebenes Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Metalloxidsol hergestellt wird durch Hydrolyse mindestens eines Metallsäureesters.

Die zur Hydrolyse anstehenden Metallsäureester können vor der Hydrolyse gereinigt werden. Dabei sind alle geeigneten Verfahren denkbar. Bevorzugt werden die Metallsäureester vor der Hydrolyse einer Destillation unterzogen.

Hinsichtlich der Hydrolyse des Metallsäureesters kommen prinzipiell alle möglichen Verfahren in Betracht. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren die Hydrolyse jedoch im wäßrigen Medium durchgeführt. Dies bietet den Vorteil, daß
5 im Vergleich zu aus der Literatur, beispielsweise der JP 07,048,117 oder der JP 05,085,714, bekannten Hydrolysen, in denen bei Alkoholüberschuß gearbeitet wird, wesentlich weniger Alkohol abdestilliert werden muß.

Katalysiert werden kann die Hydrolyse durch Zugabe basischer oder saurer Substanzen. Bevorzugt werden dabei basische oder saure Substanzen, die sich durch
10 Calcinieren rückstandsfrei entfernen lassen. Vor allem werden Substanzen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, Alkylamine, Alkanolamine, Arylamine, Carbonsäuren, Salpetersäure und Salzsäure, verwendet. Insbesondere werden Ammoniak, Alkylamine, Alkanolamine und Carbonsäuren verwendet.

15 Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Metallsäureester Orthokieselsäureester verwendet.

Die Hydrolyse der Metallsäureester erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren bei
20 Temperaturen von 20 bis 100 °C, bevorzugt von 60 bis 95 °C sowie bei pH-Werten von 4 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9, besonders bevorzugt von 7 bis 9.

Das Molverhältnis katalytisch wirkende Substanz / Metallsäureester beträgt im allgemeinen 0,0001 bis 0,11, bevorzugt 0,0002 bis 0,01 und insbesondere 0,0005 bis
25 0,008.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden aus der Hydrolyse Metalloxidsole, vorzugsweise Kieselsole erhalten, die einen Gehalt an (Erd)alkalimetallionen von weniger als 800 ppm, bevorzugt weniger als 600 ppm, weiter bevorzugt
30 weniger als 400 ppm, weiter bevorzugt weniger als 200 ppm, weiter bevorzugt

weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, weiter besonders bevorzugt weniger als 10 ppm, insbesondere weniger als 5 ppm aufweisen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Metalloxidsol mit einem Gehalt an (Erd)alkalimetallionen von weniger als 800 ppm, herstellbar durch Hydrolyse mindestens eines Metallsäureesters.

Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Metalloxidsol an Metalloxid beträgt im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%.

10

Der bei der Hydrolyse entstehende Alkohol wird im erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel abdestilliert. Geringe Mengen an Alkohol können jedoch im Metalloxidsol verbleiben, solange sie in den weiteren Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens keine störenden Auswirkungen zeigen.

15

Vorteilhaft für den großtechnischen Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Metalloxidsol ist deren Eigenschaft, keine Tendenzen zur Gelbildung zu zeigen. Spezielle Vorsichtsmaßnahmen zur Verhinderung der Gelbildung sind damit überflüssig. Die Lagerfähigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Metalloxidsol beträgt mehrere Wochen, wodurch die zeitliche Koordination mit weiteren Verfahrensschritten unproblematisch wird.

20

Erfindungsgemäß wird im Verfahren ein Gemisch, umfassend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens ein Metalloxid, hergestellt, wobei als Metalloxidquelle ein Metalloxidsol verwendet wird, das wie oben beschrieben hergestellt wird.

25

Prinzipiell bestehen keine Einschränkungen bezüglich des Verfahrens zur Herstellung des Gemisches. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch eine Suspension, enthaltend mindestens ein poröses oxidisches Material und Metalloxidsol, versprüht.

30

Dabei bestehen hinsichtlich des Gehaltes der Suspension an porösem oxidischem Material keine Einschränkungen, solange die Verarbeitbarkeit der Suspension beim Herstellen und Versprühen gewährleistet ist. Bevorzugt wird das Gewichtverhältnis von porösem oxidischem Material zum Metalloxid des Metalloxidsols von 10 bis 0,1
5 gewählt, besonders bevorzugt von 8 bis 1.

Die Hauptbestandteile der Suspension sind im allgemeinen poröses oxidisches Material, Metalloxidsol und Wasser. Ferner kann die Suspension noch Restspuren organischer Verbindungen enthalten. Diese können beispielsweise aus der Herstellung des porösen oxidischen Materials stammen. Ebenso sind Alkohole denkbar, die
10 aus der Hydrolyse von Metallsäureester entstehen oder Substanzen, die wie oben beschrieben zur Förderung der Hydrolyse von Metallsäureester zugesetzt werden.

In Abhängigkeit davon, welche Feuchtigkeit das Gemisch zur weiteren Verarbeitung aufweisen soll, kann sich eine Trocknung anschließen. Dabei können alle denkbaren
15 Verfahren angewendet werden. Bevorzugt erfolgt die Trocknung des Gemisches gleichzeitig mit dem Versprühen in einem Sprühtrocknungsvorgang. Bevorzugt werden die Sprühtrockner mit Inertgasen, besonders bevorzugt mit Stickstoff oder Argon betrieben.

20 Bezüglich der im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Formkörper verwendbaren porösen oxidischen Materialien existieren keine besonderen Beschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien wie hierin beschriebene Formkörper herzustellen, und solange diese Materialien die notwendige katalytische Aktivität aufweisen.

Vorzugsweise ist das poröse oxidische Material ein Zeolith. Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff „Mikroporen“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in „Pure Appl. Chem.“
30 57 (1985) S. 603-619, und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -

Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht über die bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher in „Atlas of Zeolite Structure Types“, Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

5

Ferner existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silicatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z.B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Niob, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

10

In den beschriebenen Zeolithen kann das Titan desselben teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen oder durch ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

20

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

25

Vorzugsweise werden Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-Zeolithe, weiter bevorzugt Titan-Zeolithe und insbesondere Titansilicalite verwendet.

30

Dabei sind im einzelnen Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer

Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, RUT-, RTH-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MWW- oder MFI/MEL-Mischstruktur sowie ITQ-4 zu nennen. Zeolithe dieses Typs sind
5 beispielsweise in der oben genannten Literaturstelle von Meier et al. beschrieben. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

10

Derartige Zeolithe sind unter anderem in der US-A 5 430 000 und der WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt voll umfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird. Als besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL-
15 oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als weiter bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

20 Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das poröse oxidische Material ein Zeolith ist.

Selbstverständlich können im erfindungsgemäßen Verfahren auch Gemische aus zwei oder mehr, insbesondere der oben genannten porösen oxidischen Materialien
25 verwendet werden.

Üblicherweise stellt man die genannten Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- und Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer Metalloxidquelle, vorzugsweise einer SiO_2 -Quelle, sowie aus einer Titan-,
30 Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- bzw. Vanadium-Quelle, wie z.B. Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid, Zirkoniumalkoholat, Chromoxid,

Nioboxid oder Eisenoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base als Templat („Schablonen-Verbindung“), wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen basischer Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umgesetzt, wobei ein kristallines Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Zirkonium, Chrom, Niob, Eisen und/oder Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselndem Anteil mit 4-, 5- oder 6-facher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß. Das so hergestellte Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, oder Vanadiumzeolith-Pulver wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Komponente der oben beschriebenen Suspension verwendet.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, wie oben beschrieben, in dem das mindestens eine poröse oxidische Material mit mindestens einem Metalloxidsol vermischt wird, wobei das mindestens eine poröse oxidische Material hergestellt wird in einem Verfahren, das eine oder mehrere der folgenden Stufen (a) bis (f) umfaßt:

- (a) Herstellen einer vorzugsweise wäßrigen Mischung aus mindestens einer Metalloxidquelle, vorzugsweise einer SiO_2 -Quelle, und einer weiteren Metallquelle, beispielsweise einer Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- bzw. Vanadium-Quelle,
- (b) Kristallisation der Mischung aus (a) in einem Druckbehälter unter Zugabe mindestens einer Schablonenverbindung, gegebenenfalls unter Zugabe einer weiteren basischen Verbindung,
- (c) Trocknung des in der aus (b) resultierenden Suspension enthaltenen kristallinen Produktes, vorzugsweise durch Sprühtrocknung,

- (d) Calcinieren des getrockneten Produktes aus (c),
- (e) Zerkleinern des calcinierten Produktes aus (d), beispielsweise durch Mahlen, zu Partikeln mit Partikelgrößen kleiner 500 μm , bevorzugt kleiner 300 μm , besonders bevorzugt kleiner 200 μm ,
- 5 (f) gegebenenfalls mehrmalige Waschbehandlung des zerkleinerten Produktes aus (e) mit anschließender Trocknung und Calcinierung.

Auch bezüglich der Porenstruktur der porösen oxidischen Materialien existieren keine besonderen Beschränkungen, d.h. das Material kann Mikroporen, Mesoporen,
10 Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen, Meso- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen, wobei die Definition der Begriffe "Mesoporen" und "Makroporen" ebenfalls derjenigen in oben erwähnter Literatur gemäß „Pure Appl. Chem.“ entspricht und Poren mit einem Durchmesser von $> 2 \text{ nm}$ bis ca. 50 nm bzw. $> \text{ungefähr } 50 \text{ nm}$ bezeichnet.

15

Vorzugsweise werden jedoch mikroporöse oxidische Materialien wie beispielsweise Titansilicalite verwendet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 wird das mindestens eine poröse oxidische Material in Schritt (i) mit mindestens einem Metalloxid vermischt, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist.

In dem Fall, daß das poröse oxidische Material mit zwei oder mehr Metalloxiden
25 vermischt wird, ist es denkbar, das mindestens eine poröse oxidische Material zuerst mit einem Metalloxid zu vermischen und das erhaltene Gemisch mit einem weiteren Metalloxid zu vermischen. Falls gewünscht, kann dieses erhaltene Gemisch wiederum mit einem weiteren Metalloxid vermischt werden. Ebenso ist es möglich, das poröse oxidische Material mit einem Gemisch aus zwei oder mehr Metalloxiden zu
30 vermischen.

Der (Erd)alkalimetallgehalt dieses Metalloxides oder des Gemisches aus zwei oder mehr Metalloxiden ist im allgemeinen kleiner als 800 ppm, bevorzugt kleiner 600 ppm, besonders bevorzugt kleiner 500 ppm und insbesondere bevorzugt kleiner 200 ppm.

5

Solche Metalloxide mit einem niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen sind beispielsweise pyrogene Metalloxide, wobei als Beispiel für ein solches pyrogenes Metalloxid unter anderem pyrogene Kieselsäure genannt sei.

10

Selbstverständlich ist es auch möglich, konventionelle Metalloxide im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen, unter der Maßgabe, daß deren Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen entsprechend, wie oben angegeben, niedrig ist.

15

Denkbar ist auch, bei einem oder mehreren konventionellen Metalloxiden, die einen höheren als den oben angegebenen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweisen, durch Waschen, Extraktion oder andere geeignete Maßnahmen, ebenso natürlich durch eine Kombination von zwei oder mehr geeigneter Maßnahmen, den Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen soweit abzusenken, daß die Metalloxide im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

20

Dabei kann es, je nach ergriffener Maßnahme zur Verringerung des Gehaltes an Alkali- und Erdalkalimetallionen, nötig sein, das eine oder die mehreren konventionellen Metalloxid(e) entsprechend nachzubehandeln. Wird beispielsweise der Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen eines konventionellen Metalloxids durch Waschen verringert, so ist es unter Umständen nötig, das konventionelle Metalloxid nach dem Waschen zu trocknen, bevor es mit dem mindestens einen porösen oxidischen Material vermischt wird.

25

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es natürlich auch möglich, das Gemisch, das aus dem Vermischen des mindestens einen porösen oxidischen Materials mit dem Metalloxid resultiert, mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen

30

niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, zu vermischen. Bezüglich der Herstellung dieses Gemisches bestehen, wie bei der Herstellung des Gemisches aus porösem oxidischem Material und Metalloxidsol, wie oben beschrieben, prinzipiell keine Einschränkungen. Bevorzugt wird jedoch eine Suspension, umfassend das Gemisch aus dem mindestens einen porösen oxidischen Material und dem mindestens einen Metalloxid und das mindestens eine Metalloxidsol, versprüht. Hinsichtlich des Gehaltes dieser Suspension an porösem oxidischem Material bestehen keine Einschränkungen, solange, wie bereits oben beschrieben, die Verarbeitbarkeit der Suspension gewährleistet ist.

Weiterhin ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens natürlich auch möglich, ein Gemisch, das aus der Vermischung von mindestens einem porösen oxidischen Material mit mindestens einem Metalloxidsol resultiert, mit mindestens einem Metalloxid, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, zu vermischen. Dabei kann sich die Vermischung mit dem mindestens einen Metalloxid direkt an die Herstellung des Gemisches aus dem mindestens einen porösen oxidischen Material und dem mindestens einen Metalloxidsol anschließen. Sollte, wie bereits oben beschrieben, nach der Herstellung des Gemisches aus dem mindestens einen porösen oxidischen Material und dem mindestens einen Metalloxidsol eine Trocknung erforderlich sein, ist es auch möglich, das Metalloxid nach der Trocknung mit dem getrockneten Gemisch zu vermischen.

Ebenso ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, das mindestens eine poröse oxidische Material gleichzeitig mit mindestens einem Metalloxidsol und mindestens einem Metalloxid zu vermischen.

Das Gemisch, das nach einer der obenstehend beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung erhalten wird, wird in einer weiteren Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens verdichtet. In diesem Verdichtungs- oder Verformungsschritt kann dabei optional weiteres Metalloxid eingebracht werden, wobei als Metalloxidquelle Metalloxidsol dient, das wie oben beschrieben hergestellt wurde. Dieser

Verarbeitungsschritt kann in allen dafür bekannten Apparaturen erfolgen, wobei jedoch Knetter, Koller oder Extruder bevorzugt sind. Besonders bevorzugt für den großtechnischen Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Koller verwendet.

5

Wird gemäß einer bereits oben beschriebenen Ausführungsform zuerst ein Gemisch aus mindestens einem porösen oxidischen Material und mindestens einem Metalloxid hergestellt, dieses Gemisch verdichtet und im Verdichtungsschritt zusätzlich Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, zugegeben, so werden in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 20 bis 80 Gew.-% poröses oxidisches Material, 10 bis 60 Gew.-% Metalloxid und 5 bis 30 Gew.-% Metalloxidsol verwendet. Besonders bevorzugt werden 40 bis 70 Gew.-% poröses oxidisches Material, 15 bis 30 Gew.-% Metalloxid und 10 bis 25 Gew.-% Metalloxidsol verwendet. Diese Gewichtsprozentangaben sind jeweils bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben. Bevorzugt werden hierbei poröses oxidisches titanhaltiges Material und Kieselsol eingesetzt.

10

15

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Vermischen des mindestens einen porösen oxidischen Materials mit dem mindestens einen Metalloxid, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, während des Verdichtungsschritts. Ebenso ist es demgemäß möglich, im Verdichtungsschritt das mindestens eine poröse oxidische Material, das mindestens eine Metalloxid und zusätzlich mindestens ein Metalloxidsol zu vermischen.

20

25

In diesem Verformungsschritt können zusätzlich eine oder mehrere viskositätssteigernde Substanzen als Anteigungsmittel zugegeben werden, die unter anderem dazu dienen, die Stabilität des uncalcinierten Formkörpers, wie untenstehend beschrieben, zu erhöhen. Dafür können alle geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Wasser sowie Mischungen von Wasser mit einer oder mehreren organischen Substanzen,

30

sofern diese mit Wasser mischbar sind, als Anteigungsmittel verwendet. Das Anteigungsmittel kann beim späteren Calcinieren des Formkörpers wieder entfernt werden.

5 Vorzugsweise werden organische, insbesondere hydrophile organische Polymere wie z.B. Cellulose, Cellulosederivate wie beispielsweise Methylcellulose, Ethylcellulose oder Hexylcellulose, Polyvinylpyrolidon, Ammonium(meth)acrylate, Tylose oder Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet. Besonders bevorzugt wird Methylcellulose verwendet.

10

Als weitere Zusatzstoffe können Ammoniak, Amine oder aminartige Verbindungen wie z.B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkoholate zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in der EP-A 0 389 041, der EP-A 0 200 260 und der WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den

15 Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich, saure Zusatzstoffe zu verwenden. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt

20 sind Carbonsäuren.

Die Menge an diesen Hilfsstoffen beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, sind jeweils bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben.

25

Zur Beeinflussung von Eigenschaften des Formkörpers wie z.B. Transportporenvolumen, Transportporendurchmesser und Transportporenverteilung kann man weitere Substanzen, vorzugsweise organische Verbindungen, insbesondere organische Polymere als weitere Zusatzstoffe zugeben, die auch die Verformbarkeit der Masse

30 beeinflussen können. Solche Zusatzstoffe sind unter anderem Alginate, Polyvinylpyrolidone, Stärke, Cellulose, Polyether, Polyester, Polyamide, Polyamine, Polyimine,

Polyalkene, Polystyrol, Styrol-Copolymere, Polyacrylate, Polymethylacrylate, Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure, hochmolekulare Polyalkylenglykole wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol, oder Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Die Gesamtmenge an diesen Stoffen, bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Polyalkylenglycol, insbesondere von Polyethylenglykol bei der Herstellung von titansilikalithaltigen Formkörpern, insbesondere solche, die als Katalysatoren für Selektivoxidation eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper hergestellt, die im wesentlichen mikroporös sind, darüberhinaus aber auch Meso- und/oder Makroporen aufweisen können. Das Porenvolumen der Meso- und Makroporen im erfindungsgemäßen Formkörper, bestimmt nach DIN 66133 durch Quecksilberporosimetrie, ist größer als 0,1 ml/g, bevorzugt größer als 0,2 ml/g, besonders bevorzugt größer als 0,3 ml/g, insbesondere größer als 0,5 ml/g.

Die Zugabereihenfolge der oben beschriebenen Zusatzstoffe zu dem Gemisch, das gemäß einem der oben beschriebenen Verfahren erhalten wurde, ist unkritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst weiteres Metalloxid via Metalloxidsol, anschließend die viskositätssteigernden und dann die die Transporteigenschaften und/oder die Verformbarkeit der verdichteten Masse beeinflussenden Substanzen einzubringen, als auch jede beliebige andere Reihenfolge.

Wahlweise kann vor der Verdichtung das in der Regel noch pulverförmige Gemisch 10 bis 180 min im Knetter oder Extruder homogenisiert werden. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10 °C bis zum Siedepunkt des Anteigungsmittels und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Das Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige Masse entstanden ist.

- Die nach dem Verdichten zur Verformung anstehende Masse besitzt im erfindungsgemäßen Verfahren einen Anteil an Metalloxid von mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse. Insbesondere bei der Verwendung von titanhaltigen mikroporösen Oxiden zeichnet sich die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Masse dadurch aus, daß sie zu keinen Problemen bei der anstehenden Verformung aufgrund thixotroper Eigenschaften führt.
- 10 Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik bekannt und für die Herstellung von z.B. Katalysator-Formkörpern geeignet sind, verwendet werden.
- 15 Vorzugsweise werden Verfahren verwendet, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 1,5 bis ungefähr 5 mm erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in Ullmanns „Enzyklopädie der Technischen Chemie“, 4. Auflage, Bd. 2 (1972), S.
- 20 295 ff. beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse verwendet. Im Falle einer großtechnischen Anwendung des Verfahrens wird besonders bevorzugt mit Extrudern gearbeitet.

- Die Extrudate sind entweder Stränge oder Wabenkörper. Die Form der Waben ist beliebig. Es kann sich dabei beispielsweise um Rundstränge, Hohlstränge, oder sternförmige Stränge handeln. Auch der Durchmesser der Waben ist beliebig. Über die äußere Form sowie den Durchmesser entscheiden in der Regel die prozeßtechnischen Anforderungen, die durch das Verfahren, in dem der Formkörper eingesetzt werden soll, vorgegeben werden.

Vor, während oder nach dem Formgebungsschritt können auf das Material Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

In vielen Fällen ist es jedoch am günstigsten, die Edelmetallkomponenten erst nach dem Formgebungsschritt auf die Formkörper aufzubringen, besonders dann, wenn eine Hochtemperaturbehandlung des edelmetallhaltigen Katalysators unerwünscht ist. Die Edelmetallkomponenten können insbesondere durch Ionenaustausch, Imprägnierung oder Aufsprühen auf den Formkörper gebracht werden. Das Aufbringen kann mittels organischer Lösungsmittel, wäßriger ammoniakalischer Lösungen oder überkritischer Phasen wie etwa Kohlendioxid erfolgen.

Durch den Einsatz dieser vorgenannten Methoden können durchaus verschiedenartige edelmetallhaltige Katalysatoren erzeugt werden. So kann durch Aufsprühen der Edelmetalllösung auf die Formkörper eine Art Schalenkatalysator erzeugt werden. Die Dicke dieser edelmetallhaltigen Schale läßt sich durch Imprägnieren deutlich vergrößern, während beim Ionenaustausch die Katalysatorpartikel weitgehend gleichmäßig über den Formkörperquerschnitt hinweg mit Edelmetall belegt werden.

Nach Beendigung des Strangpressens oder des Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen 50 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 250 °C bei Drücken von im allgemeinen 0,01 bis 5 bar, bevorzugt 0,05 bis 1,5 bar im Laufe von ungefähr 1 bis 20 h getrocknet.

Die anschließende Calcinierung erfolgt bei Temperaturen von 250 bis 800 °C, bevorzugt 350 bis 600 °C, besonders bevorzugt 400 bis 500 °C. Der Druckbereich wird ähnlich dem der Trocknung gewählt. In der Regel wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre calciniert, wobei der Sauerstoffgehalt 0,1 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 22 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Vol.-% beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wie oben beschrieben, das die folgenden Stufen (i) bis(v) umfaßt:

- 10 (i) Vermischen des mindestens einen porösen oxidischen Materials mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, und/oder mindestens einem Metalloxid, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist;
- 15 (ii) Verdichten des Gemisches aus Stufe (i), optional unter Zusatz von Metalloxidsol;
- (iii) Verformen der Masse aus Stufe (ii);
- (iv) Trocknen der Formkörper aus Stufe (iii);
- (v) Calcinieren der getrockneten Formkörper aus Stufe (iv).

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung besteht darin, der Suspension, die aus der weiter oben beschriebenen Stufe (b) entsteht, das Metalloxidsol zuzusetzen, die resultierende Suspension zu trocknen, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, und das resultierende Pulver zu calcinieren. Das getrocknete und calcinierte Produkt kann dann gemäß Stufe (iii) weiter verarbeitet werden.

25 Selbstverständlich können die erhaltenen Stränge oder Extrudate konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise oben beschrieben. Findet eine Zerkleinerung statt, wird dabei vorzugsweise Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von
30 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm erzeugt.

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

5 Die erfindungsgemäß hergestellten bzw. erfindungsgemäßen Formkörper können als Katalysatoren, insbesondere zur katalytischen Umwandlung, vor allem zur Oxidation organischer Moleküle eingesetzt werden. Als Umsetzungen sind unter anderen zu nennen:

die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propenoxid aus Propen
10 und H_2O_2 oder aus Propen und Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern;

Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise die Umsetzung von Phenol und H_2O_2 oder von Phenol und Gemischen, die H_2O_2 in
15 situ liefern, zu Hydrochinon;

die Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren;

die Oximbildung aus Ketonen unter Anwesenheit von H_2O_2 oder Gemischen, die
20 H_2O_2 in situ liefern, und Ammoniak (Ammonoximierung), beispielsweise die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon;

Isomerisierungsreaktionen wie z.B. die Umwandlung von Epoxiden zu Aldehyden;

25 sowie weitere in der Literatur mit derartigen Formkörpern, insbesondere Zeolith-Katalysatoren beschriebene Umsetzungen, wie sie beispielsweise von W. Hölderich in „Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds“, Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), S. 69 bis 93, und insbesondere für mögliche Oxidationsreaktionen von B. Notari in Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987),
30 S. 413 bis 425, oder in Advances in Catalysis, Vol. 41, Academic Press (1996), S. 253 bis 334 beschrieben sind.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines wie oben beschriebenen hergestellten Formkörpers oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon als Katalysator.

5

Dabei eignen sich die vorstehend ausführlich diskutierten Zeolithe insbesondere für die Epoxidation von Alkenen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkenoxids, das den folgenden Schritt (III) umfaßt:

10 (III) Umsetzung mindestens eines Alkens mit Wasserstoffperoxid an einem Katalysator,

dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Formkörper, hergestellt in einem Verfahren, wie oben beschrieben, oder ein Formkörper, wie oben beschrieben, eingesetzt wird.

15

Alkene, die für eine solche Funktionalisierung durch Epoxidation in Frage kommen, sind beispielsweise Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperin, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, 20 Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin 25 A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte 30 Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Vorzugsweise eignen sich die vorstehend ausführlich diskutierten Zeolithe für die Epoxidation von Alkenen mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt von Ethen, Propen oder Buten, und insbesondere von Propen zu den entsprechenden Alkenoxiden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere die Verwendung des hierin beschriebenen Formkörpers als Katalysator zur Herstellung von Propenoxid, ausgehend von Propen und Wasserstoffperoxid oder von Propen und Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern.

In einer speziellen Ausführungsform des Verfahrens wird das zu epoxidierende Alken durch Dehydrierung des entsprechenden Alkans hergestellt.

Demzufolge betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das den zusätzlichen Schritt (I) umfaßt:

(I) Herstellung des in Schritt (III) umgesetzten, mindestens einen Alkens durch Dehydrierung mindestens eines Alkans.

Diese Dehydrierung kann prinzipiell gemäß allen, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren durchgeführt werden. Solche Verfahren sind unter anderem in der EP-A 0 850 936 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext dieser Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Wasserstoff, der bei der Dehydrierung des mindestens einen Alkans erzeugt wird, dazu verwendet, Wasserstoffperoxid herzustellen, mit dem das bei der Dehydrierung erzeugte, mindestens eine Alken in Schritt (III) umgesetzt wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das den folgenden Schritt (II) umfaßt:

(II) Umsetzung des in Schritt (I) entstehenden Wasserstoffs zu Wasserstoffperoxid,

wobei das Wasserstoffperoxid zur Umsetzung in Schritt (III) eingesetzt wird.

5 Folglich betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines Alkenoxids, das die Schritte (A) bis (C) umfaßt:

(A) Dehydrierung eines Alkans zu einem Alken unter Erhalt von Wasserstoff,

(B) Umsetzung des in (A) erhaltenen Wasserstoffs zu Wasserstoffperoxid,

10 (C) Umsetzung des Wasserstoffperoxids aus (B) mit dem Alken aus (A) unter Erhalt des Alkenoxids, unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Formkörpers.

Die Umsetzung des Wasserstoffs zu Wasserstoffperoxid kann hierbei nach allen Verfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, durchgeführt werden. Insbesondere kann der Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid
15 umgesetzt werden. Ebenso ist es denkbar, unter Verwendung des Wasserstoffes aus Schritt (A) über das Anthrachinonverfahren Wasserstoffperoxid herzustellen. In beiden Fällen kann es hierbei erforderlich sein, den Wasserstoff aus Schritt (A) vor der weiteren Verwendung zu reinigen. Bevorzugt wird jedoch auf das Anthrachinonverfahren zurückgegriffen. Dieses beruht auf der katalytischen Hydrierung
20 einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute
25 Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen. Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

Bei Verwendung eines erfindungsgemäß hergestellten Formkörpers oder mehr davon als Katalysator kann dieser nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren
30 regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für

die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet werden, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorlie-
5 genden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausgestaltungsform die Verwendung eines Metalloxidsols, hergestellt wie oben beschrieben, als Bindemittel zur Herstellung eines Formkörpers hoher chemi-
10 scher und mechanischer Festigkeit.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiele

15

Beispiel 1: Herstellung eines mikroporösen oxidischen Materials

In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose,
20 klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkalimetallgehalt < 10 ppm) und rührte noch 1 h nach. Bei 90 bis 100 °C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das
25 mittlerweile leicht opaque Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175 °C gebracht. Nach 92 h war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde ab-
30 zentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110 °C innerhalb von 24 h getrocknet (Auswaage: 298 g).

Anschließend wurde unter Luft bei 550 °C in 5 h das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Restgehalt an Alkalimetall unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes Siliciumdioxid betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm und das Produkt zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2: Herstellung eines Kiesel sols

3 l Wasser wurden in einem 10 l Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler, vorgelegt. Mit 6 g 25 %igem Ammoniak wurde der pH-Wert der Lösung auf 8 bis 9 eingestellt. Anschließend wurden das Wasser auf 50 °C erwärmt und 1300 g Tetraethylorthosilicat mit Hilfe eines Tropftrichters zugetropft.

Die Mischung aus Wasser und Tetraethylorthosilicat wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend gab man weitere 1304 g Tetraethylorthosilicat über einen Tropftrichter zu. Nach weiteren 2 h Kochen unter Rückfluß ließ man die so erhaltene Kiesel sol-Wassermischung weitere 12 h rühren und destillierte dann das durch die Hydrolyse entstandene Ethanol ab.

Die so erzeugten 3618 g Kiesel sol hatten einen Siliciumdioxidgehalt von ca. 20 Gew.-% und einen Gehalt an Alkalimetallionen kleiner 3 ppm.

Beispiel 3: Herstellung eines Kiesel sols

188,6 g Wasser wurden in einem 500 ml Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler, vorgelegt. Mit 0,3 g 25 %igem Ammoniak wurde der pH-Wert der Lösung auf 9 eingestellt. Anschließend wurden das Wasser auf 50 °C erwärmt und 111,65 g Tetraethylorthosilicat mit Hilfe eines Tropftrichters zugetropft.

Die Mischung aus Wasser und Tetraethylorthosilicat wurde 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend gab man weitere 111,65 g Tetraethylorthosilicat über einen Tropftrichter zu. Nach weiteren 2 h Kochen unter Rückfluß ließ man die so erhaltene Kieselol-Wasser-Mischung weitere 12 h rühren. Anschließend gab man
5 50 g Wasser zu und destillierte dann das durch die Hydrolyse entstandene Ethanol ab.

Die so erzeugten 169 g Kieselol hatten einen Siliciumdioxidgehalt von ca. 38 Gew.-% und einen Gehalt an Alkalimetallionen kleiner 5 ppm.

10

Beispiel 4: Versprühen von Titansilicalit

200 g gemahlener Katalysator, hergestellt gemäß Beispiel 1, wurden zunächst auf eine Partikelgröße von $< 300 \mu\text{m}$ feingemahlen und dann in 2000 g Wasser
15 suspendiert. Anschließend wurden 245 g wäßriges Kieselol mit einem Siliciumdioxidgehalt von 18 Gew.-%, hergestellt nach Beispiel 2, beigemischt.

Die Suspension wurde unter ständigem Rühren mit einer Schlauchpumpe zu einem Laborsprühturm aus Glas (Durchmesser: 200 mm, Höhe des zylindrischen Teils:
20 500 mm) gefördert und mittels einer Zweistoffdüse (Durchmesser der Flüssigkeitszuleitung: 2,5 mm, Düsengas-Vordruck: 3 bar) zerstäubt.

Im Sprühturm wurde die Suspension durch das Trockengas (Stickstoff, Durchsatz: 24 kg/h, Eintrittstemperatur: 210 °C, Austrittstemperatur: 100 °C) zu einem feinen, innig durchmischten Pulver getrocknet, das dann in einem Glaszyklon abgeschieden
25 wurde. Die Ausbeute betrug 80 %.

Beispiel 5: Versprühen von Titansilicalit

16,1 kg Katalysator, hergestellt gemäß Beispiel 1, wurden zunächst mit einer
30 Hammermühle grob vorgemahlen und danach mit einer Pralltellermühle auf eine Partikelgröße von $< 300 \mu\text{m}$ feingemahlen.

Das Pulver wurde anschließend unter Zugabe von 16 kg wäßrigen Kiesel sols mit einem Siliciumdioxidgehalt von 20 Gew.-%, hergestellt gemäß Beispiel 2, in 160 l Wasser suspendiert und in einen offenen Rührkessel gefüllt. Aus diesem Behälter wurde die Suspension unter ständigem Rühren mit Hilfe einer großen Schlauchpumpe abgezogen und in einer Sprühtrocknungsanlage (der Firma Niro) zu einem feinen, innig durchmischten Pulver getrocknet.

Zur Dispergierung der Suspension wurde eine Zerstäuberscheibe mit Keramikhülsen (Drehzahl 17000 U/min) eingesetzt. Die Trocknung erfolgte bei einer Luft-Eintrittstemperatur von 260 °C und einer Luft-Austrittstemperatur von 110 °C

Das Produkt wurde vom Luftstrom in einem Zyklon abgetrennt. Die Ausbeute betrug 13 kg.

Vergleichsbeispiel 1: Verformung von Titansilicalit (Katalysator A)

Der Katalysator A wurde hergestellt durch Mischen von 1665 g eines Sprühpulvers, bestehend aus 89 Gew.-% eines Katalysators, hergestellt gemäß Beispiel 1, und 11 Gew.-% Siliciumdioxid, mit 416 g eines Kiesel sols eines Siliciumdioxidgehalts von ca. 50 Gew.-% (Ludox-TM, der Firma DuPont).

Das genannte Sprühpulver wurde hergestellt wie das in Beispiel 4 beschriebene, nur daß statt des erfindungsgemäß hergestellten Kiesel sols ein kommerziell hergestelltes Kiesel sol (Ludox AS-40 der Firma DuPont) mit einem Natriumgehalt von 800 ppm verwendet wurde.

Die Mischung wurde durch Zugabe von Wasser und dem Verstrangungshilfsmittel Methylcellulose extrusionsfähig gemacht und zu Strängen von 1,5 mm Durchmesser extrudiert.

Diese Stränge wurden bei 120 °C getrocknet und 5 h bei 500 °C getempert. Der Gehalt an Siliciumdioxid-Binder im Formkörper betrug 20 Gew.-%, der Natriumgehalt 700 ppm.

5 Vergleichsbeispiel 2: Verformung von Titansilicalit (Katalysator B)

Der Katalysator B wurde hergestellt durch Mischen von 3000 g eines Sprühpulvers, bestehend aus 78 Gew.-% eines Katalysators, hergestellt gemäß Beispiel 1, und 22 Gew.-% Siliciumdioxid, mit 750 g eines Kieselols eines Siliciumdioxidgehalts von
10 ca. 43 Gew.-% (Ludox AS-40 der Firma DuPont).

Das genannte Sprühpulver wurde hergestellt wie das in Beispiel 4 beschriebene, nur daß statt des erfindungsgemäß hergestellten Kieselols ein kommerziell hergestelltes Kieselol (Ludox AS-40 der Firma DuPont) mit einem Natriumgehalt von 800 ppm
15 verwendet wurde.

Die Mischung wurde durch Zugabe von Wasser und dem Verstrangungshilfsmittel Methylcellulose extrusionsfähig gemacht und zu Strängen von 2,5 mm Durchmesser extrudiert.

20

Diese Stränge wurden bei 120 °C getrocknet und 5 h bei 500 °C getempert. Der Gehalt an Siliciumdioxid-Binder im Formkörper betrug 30 Gew.-%, der Natriumgehalt 910 ppm. Die Seitendruckfestigkeit der Stränge betrug 37,9 N, die Schnitthärte 10,25 N.

25

Vergleichsbeispiel 3: Verformung von Titansilicalit (Katalysator C)

Der Katalysator C wurde hergestellt durch Kollern von 7500 g eines Sprühpulvers, bestehend aus 78 Gew.-% eines Katalysators, hergestellt gemäß Beispiel 1, und 22 Gew.-% Siliciumdioxid, mit 4300 g eines Kieselols eines Siliciumdioxidgehalts von
30 ca. 43 Gew.-% (Ludox AS-40 der Firma DuPont).

Das genannte Sprühpulver wurde hergestellt wie das in Beispiel 4 beschriebene, nur daß statt des erfindungsgemäß hergestellten Kiesel sols ein kommerziell hergestelltes Kiesel sol (Ludox AS-40 der Firma DuPont) mit einem Natriumgehalt von 800 ppm verwendet wurde.

5

Die Mischung wurde durch Zugabe von Wasser und dem Verstrangungshilfsmittel Methylcellulose extrusionsfähig gemacht und zu Strängen von 1,5 mm Durchmesser extrudiert.

10 Diese Stränge wurden bei 120 °C getrocknet und 5 h bei 500 °C getempert. Der Gehalt an Siliciumdioxid-Binder im Formkörper betrug 30 Gew.-%, der Natriumgehalt 900 ppm.

Beispiel 6: Verformung von Titansilicalit: (Katalysator D)

15

Der Katalysator D wurde hergestellt durch Mischen von 2200 g eines Sprühpulvers, bestehend aus 75 Gew.-% eines Katalysators, hergestellt gemäß Beispiel 1, und 25 Gew.-% Siliciumdioxid, mit 1037 g eines Kiesel sols mit einem Siliciumdioxidgehalt von ca. 21 Gew.-%, hergestellt gemäß Beispiel 2.

20 Das genannte Sprühpulver wurde hergestellt analog Beispiel 4.

Die Mischung wurde durch Zugabe von Wasser und dem Verstrangungshilfsmittel Methylcellulose extrusionsfähig gemacht und zu Strängen von 1,5 mm Durchmesser extrudiert.

25

Diese Stränge wurden bei 120 °C getrocknet und 5 h bei 500 °C getempert. Der Gehalt an Siliciumdioxid-Binder im Formkörper betrug 32 Gew.-%, der Natriumgehalt 400 ppm.

30 Beispiel 7: Verformung von Titansilicalit: (Katalysator E)

Der Katalysator E wurde hergestellt durch Kollern von 9700 g eines Sprühpulvers, bestehend aus 75 Gew.-% eines Katalysators, hergestellt gemäß Beispiel 1, und 25 Gew.-% Siliciumdioxid, mit 13000 g eines Kieselols mit einem Siliciumdioxidgehalt von ca. 19 Gew.-%, hergestellt gemäß Beispiel 2.

5

Das genannte Sprühpulver wurde hergestellt analog Beispiel 4.

Die Mischung wurde durch Zugabe von Wasser und dem Verstrangungshilfsmittel Methylcellulose extrusionsfähig gemacht und zu Strängen von 1,5 mm Durchmesser strangverpreßt.

10

Diese Stränge wurden bei 120 °C getrocknet und 5 h bei 500 °C getempert. Der Gehalt an Siliciumdioxid-Binder im Formkörper betrug 40 Gew.-%, der Natriumgehalt 420 ppm.

15

Beispiel 8: Verformung von Titansilicalit: (Katalysator F)

Der Katalysator F wurde hergestellt durch Kollern von 8000 g eines Sprühpulvers, bestehend aus 70 Gew.-% eines Katalysators, hergestellt gemäß Beispiel 1, und 30 Gew.-% Siliciumdioxid, mit 4000 g eines Kieselols mit einem Siliciumdioxidgehalt von ca. 19 Gew.-%, hergestellt gemäß Beispiel 2.

20

Das genannte Sprühpulver wurde hergestellt analog Beispiel 4.

Die Mischung wurde durch Zugabe von Wasser und dem Verstrangungshilfsmittel Methylcellulose extrusionsfähig gemacht und zu Strängen von 1,5 mm Durchmesser extrudiert.

25

Diese Stränge wurden bei 120 °C getrocknet und 5 h bei 500 °C getempert. Der Gehalt an Siliciumdioxid-Binder im Formkörper betrug 40 Gew.-%, der

30

Natriumgehalt 400 ppm. Die Schnitthärte betrug 2 N und die Seitendruckfestigkeit 19 N.

Beispiel 9: Verdichtung und Verformung von Titansilicalit (Katalysator G)

5

3,5 kg TS-1, hergestellt gemäß Beispiel 1, wurden in einem Koller mit 1,23 kg Aerosil® (DEGUSSA), 6,26 kg Kieselsol, hergestellt gemäß Beispiel 2, und 237 g Methylcellulose (Walocel®) in einer Zeit von 60 min verdichtet.

- 10 Anschließend wurden 48 g Polyethylenglykol (ALKOX-E160®) zugesetzt, die Mischung weitere 30 min verdichtet, 96 g Polyethylenglykol (ALKOX-E160®) und 450 g VE-Wasser zugesetzt und die Mischung noch einmal 15 min verdichtet.

- 15 Die verformbare Masse wurde mit Hilfe eines Extruders zu 1,5 mm-Rundsträngen verformt. Dabei betrug der Auspreßdruck 85 bis 100 bar, die Auspreßzeit 15 min. Diese Stränge wurden bei 120 °C getrocknet und bei 500 °C in Luft 5 h calciniert.

- 20 Die Ausbeute betrug 5,1 kg. Der Gehalt an Siliciumdioxid-Binder im Formkörper betrug 40 Gew.-%, der Natriumgehalt 500 ppm, die Seitendruckfestigkeit 17 N und das Makroporenvolumen 0,70 g/ml, bestimmt durch Hg-Porosimetrie nach DIN 66133.

Beispiel 10: Katalytische Testreihe (Batchbetrieb)

- 25 In einen Stahlautoklaven mit Korbinsatz und Begasungsrührer wurden jeweils soviel Gramm an Katalysator A bis G eingebaut, daß die Masse an eingebautem Titansilicalit jeweils 0,5 g beträgt.

- 30 Der Autoklav wurde mit 100 g Methanol befüllt, verschlossen und auf seine Dichtigkeit überprüft. Anschließend wurden der Autoklav auf 40 °C temperiert und 11 g flüssiges Propen in den Autoklaven dosiert.

Nun wurden mittels einer HPLC-Pumpe 9,0 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung in den Autoklaven gepumpt und die Wasserstoffperoxidreste in den Zuleitungen anschließend mit 16 ml Methanol in den Autoklaven gespült. Der Anfangsgehalt der Reaktionslösung an Wasserstoffperoxid betrug 2,5 Gew.-%.

Nach 2 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der flüssige Austrag wurde cerimetrisch auf Wasserstoffperoxid untersucht. Die Analyse und die Bestimmung des Gehalts des Austrags an Propylenoxid erfolgte gaschromatographisch.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Analyse zusammengefaßt.

Tabelle: zu Beispiel 10 (Katalytische Testreihe)

Katalysator	Gehalt des Austrags an Propylenoxid / Gew.-%	Gehalt des Austrags an Wasserstoffperoxid / Gew.-%
A (Vergleich)	0,88	1,72
B (Vergleich)	0,86	1,74
C (Vergleich)	0,93	1,51
D	1,39	1,28
E	1,47	1,19
F	1,34	1,25
G	1,1	1,45

Beispiel 11: Katalytischer Test (Kontinuierlicher Betrieb)

Durch einen Rohrreaktor, gefüllt mit 28,1 g des erfindungsgemäßen Katalysators F wurden Flüsse von 24 g Wasserstoffperoxid (40 Gew.-%) / h, 57 g Methanol / h und

11,7 ml Propen / h bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und einem Druck von 20 bar geleitet.

Nach Verlassen des Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einem Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Die gesamte Reaktionsdauer betrug 550 h. Während dieser Zeit lag der Wasserstoffperoxid-Umsatz bei weit über 90 %. Die Selektivität von Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid lag im gesamten Zeitraum ebenfalls bei wesentlich mehr als 90 %.

Beispiel 12: Katalytischer Test (Kontinuierlicher Betrieb)

Durch einen Rohrreaktor, gefüllt mit 20 g des erfindungsgemäßen Katalysators G, wurden Flüsse von 9 g Wasserstoffperoxid (40 Gew.-%) / h, 49 g Methanol / h und 8 g Propen / h bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und einem Druck von 20 bar geleitet.

Nach Verlassen des Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einem Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Die gesamte Reaktionsdauer betrug 850 h. Während dieser Zeit lag der Wasserstoffperoxid-Umsatz bei weit über 90 %. Die Selektivität von Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid lag im gesamten Zeitraum ebenfalls bei wesentlich mehr als 90 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend mindestens
5 ein poröses oxidisches Material und mindestens ein Metalloxid, das die folgende Stufe (i) umfaßt:
 - (i) Vermischen des mindestens einen porösen oxidischen Materials mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, und/oder mindestens
10 einem Metalloxid, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens
15 eine Metalloxidsol hergestellt wird durch Hydrolyse mindestens eines Metallsäureesters.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens
eine Metallsäureester ein Orthokieselsäureester ist.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse oxidische Material ein Zeolith ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das zusätzlich eine oder
mehrere der folgenden Stufen (ii) bis (v) umfaßt:
 - 25 (ii) Verdichten des Gemisches aus Stufe (i),
 - (iii) Verformen der Masse aus Stufe (ii),
 - (iv) Trocknen der Formkörper aus Stufe (iii),
 - (v) Calcinieren der getrockneten Formkörper aus Stufe (iv).

6. Formkörper, umfassend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens ein Metalloxid, herstellbar durch ein Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:
- (i) Vermischen des mindestens einen porösen oxidischen Materials mit mindestens einem Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, und/oder einem Metalloxid, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist.
7. Formkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an (Erd)alkalimetallionen geringer ist als 700 ppm.
8. Verwendung eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Formkörpers oder eines Formkörpers gemäß Anspruch 6 oder 7 oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon als Katalysator.
9. Metalloxidsol mit einem Gehalt an (Erd)alkalimetallionen von weniger als 800 ppm, herstellbar durch Hydrolyse mindestens eines Metallsäureesters.
10. Verwendung eines Metalloxidsols gemäß Anspruch 9 als Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern hoher chemischer und mechanischer Festigkeit.
11. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkenoxids, das den folgenden Schritt (III) umfaßt:
- (III) Umsetzung mindestens eines Alkens mit Wasserstoffperoxid an einem Katalysator,
- dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Formkörper, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, oder ein Formkörper gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7 eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, das den zusätzlichen Schritt (I) umfaßt:
(I) Herstellung des in Schritt (III) umgesetzten, mindestens einen Alkens durch Dehydrierung mindestens eines Alkans.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, das den folgenden Schritt (II) umfaßt:
(II) Umsetzung des in Schritt (I) entstehenden Wasserstoffs zu Wasserstoffperoxid,
wobei das Wasserstoffperoxid zur Umsetzung in Schritt (III) eingesetzt
10 wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines Alkenoxids, das die Schritte (A) bis (C) umfaßt:
(A) Dehydrierung eines Alkans zu einem Alken unter Erhalt von Wasserstoff,
15 (B) Umsetzung des in (A) erhaltenen Wasserstoffs zu Wasserstoffperoxid,
(C) Umsetzung des Wasserstoffperoxids aus (B) mit dem Alken aus (A) unter Erhalt des Alkenoxids,
20 dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Formkörper, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, oder ein Formkörper gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7 eingesetzt wird.
15. Verwendung von Polyalkylenglykolen bei der Herstellung von titansilikalithaltigen Formkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/02355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J21/00 B01J29/04 B01J37/00 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 200 260 A (ENICHEM SINTESI) 10 December 1986 (1986-12-10) claims; example 1 ---	1-11
X	DE 196 23 611 A (BASF AG) 18 December 1997 (1997-12-18) column 2, line 12-14; claims ---	1-11
X	US 5 320 792 A (WU NAN-CHUNG ET AL) 14 June 1994 (1994-06-14) column 5, line 3-7 ---	9,10
X	US 4 451 388 A (PAYNE CHARLES C) 29 May 1984 (1984-05-29) column 3, line 26-32 --- -/--	9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 1999

Date of mailing of the international search report

24.09.99

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/02355

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 005, 30 June 1995 (1995-06-30) & JP 07 048117 A (SUMITOMO CEMENT CO LTD), 21 February 1995 (1995-02-21) cited in the application abstract</p> <p>-----</p>	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02355

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 14

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/02355

ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

1. Claims Nos. 1-14

Metal oxide sol with a low alkaline-earth metal ion content, the use thereof in the production of shaped bodies, shaped bodies and the use thereof in the production of an alkene oxide

2. Claim No. 15: Use of polyalkylene glycols in the production of shaped bodies containing titanium silicate

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02355

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0200260	A	10-12-1986	IT 1187661 B AT 52945 T DK 184986 A,B, US 4859785 A US 4954653 A US 4701428 A	23-12-1987 15-06-1990 24-10-1986 22-08-1989 04-09-1990 20-10-1987
DE 19623611	A	18-12-1997	AU 3093297 A WO 9747614 A	07-01-1998 18-12-1997
US 5320792	A	14-06-1994	NONE	
US 4451388	A	29-05-1984	NONE	
JP 07048117	A	21-02-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02355

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	B01J21/00	B01J29/04 B01J37/00 C07D301/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 B01J C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 200 260 A (ENICHEM SINTESI) 10. Dezember 1986 (1986-12-10) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-11
X	DE 196 23 611 A (BASF AG) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) Spalte 2, Zeile 12-14; Ansprüche ---	1-11
X	US 5 320 792 A (WU NAN-CHUNG ET AL) 14. Juni 1994 (1994-06-14) Spalte 5, Zeile 3-7 ---	9,10
X	US 4 451 388 A (PAYNE CHARLES C) 29. Mai 1984 (1984-05-29) Spalte 3, Zeile 26-32 ---	9
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Juli 1999		24. 09. 99
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02355

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 005, 30. Juni 1995 (1995-06-30) & JP 07 048117 A (SUMITOMO CEMENT CO LTD), 21. Februar 1995 (1995-02-21) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----</p>	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/ 02355

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

Siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

1 - 14

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99 /02355

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

1. Ansprüche: 1-14

Metalloxidsol mit einem geringen Gehalt an (Erd)alkali-
metallionen, seine Verwendung zur Herstellung von Form-
körpern, Formkörper und dessen Verwendung zur Herstellung
eines Alkenoxids

2. Anspruch : 15

Verwendung vom Polyalkylenglykolen bei der Herstellung von
titansilikalithaltigen Formkörpern

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02355

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0200260 A	10-12-1986	IT 1187661 B AT 52945 T DK 184986 A,B, US 4859785 A US 4954653 A US 4701428 A	23-12-1987 15-06-1990 24-10-1986 22-08-1989 04-09-1990 20-10-1987
DE 19623611 A	18-12-1997	AU 3093297 A WO 9747614 A	07-01-1998 18-12-1997
US 5320792 A	14-06-1994	KEINE	
US 4451388 A	29-05-1984	KEINE	
JP 07048117 A	21-02-1995	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.